

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 7 日
Date of Application:

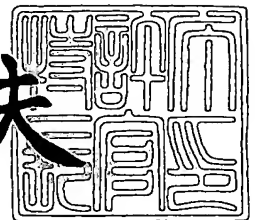
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 8 0 3 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 8 0 3 3]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2571557

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市堀ノ内 2 8 番地コニカ株式会社内

【氏名】 西嶋 豊喜

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 HLB 値の異なる 2 種類以上のノニオン性界面活性剤を用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 HLB 値の異なる 2 種類以上のノニオン性界面活性剤と親水性バインダーを用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 少なくとも $HLB \leq 10$ であるノニオン性界面活性剤と、 $HLB > 10$ であるノニオン性界面活性剤と、油溶性化合物とを含有する多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 前記油溶性化合物が、分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物が、ブタジエン単量体とする重合体であることを特徴とする請求項 4 記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】 前記油溶性化合物の分散液が、防腐剤を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 7】 前記多孔質インク受容層が、無機微粒子と親水性バインダーとを含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 8】 前記多孔質インク受容層が、カチオン性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 9】 前記多孔質インク受容層が、水溶性多価金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、インクジェット記録用紙に関し、詳しくは、油溶性化合物の分散安定性に優れ、酸化性ガス耐性、滲み耐性、まだら耐性及びひび割れ耐性が良好なインクジェット記録用紙に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

近年、インクジェット記録材料は、急速にその画質向上が図られ、写真画質に迫りつつある。特に、写真画質に匹敵する画質をインクジェット記録で達成するために、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）の面からもその改良が進んでおり、高平滑性の支持体上に顔料と親水性ポリマーからなる微小な多孔質層を設けた空隙型の記録用紙は、高い光沢を有し、鮮やかな発色を示し、インク吸収性及び乾燥性に優れていることから、最も写真画質に近いものの一つになりつつある。特に、非吸水性支持体を使用した場合は、吸水性支持体に見られるようなプリント後のコックリング、いわゆる「しわ」の発生がなく、高平滑な表面を維持できるため、より高品位なプリントを得ることができる。

【0 0 0 3】

インクジェット記録は、一般にインク溶媒として水および水溶性溶剤を用いる水系インクを用いるものと、非水系の油性溶剤を用いるものとに分けられ、各々色材に染料を用いるタイプ、顔料を用いるタイプがあり、高画質の記録画像を得るため、それぞれのタイプに適応した専用紙が必要となる。インクに関しては、環境面、安全面での負荷の少ない水系インクが主流となっている。水系インクの中で、顔料インクは画像の耐久性が高いが、画像状に光沢が変化しやすく、その結果、写真画質に近いプリントを得にくく、一方、水溶性染料インクを用いると、画像の鮮明性が高く、かつ均一な表面光沢を有する写真画質に匹敵するカラープリントが得られる。

【0 0 0 4】

しかしながら、この水溶性染料は、高画質な画像が得られる反面、顔料に比較

して保存性が悪く、太陽光あるいは室内光による褪色、空気中に存在するオゾン等の酸化性ガスによる褪色が大きいことが課題となっている。特に、微小な多孔質層を設けた空隙型記録用紙では、染料と室内の空気との接触面積が広くなるため、空気中の酸化性ガスによる影響を受け易く改良を望まれている。

【0005】

このような保存による劣化を改善する為に従来から褪色防止剤として、各種の酸化防止剤を添加することが多数提案されている。例えば、特開昭57-87989号、同57-74192号および同60-72785号には酸化防止剤として種々の化合物を含有するインクジェット記録用紙が、特開昭57-74193号、特開2000-158802号には紫外線吸収剤を含有させたインクジェット記録用紙が、特開昭61-154989号、特開2002-274016号にはヒドラジド類を添加することが、特開昭61-146591号にはヒンダードアミン系酸化防止剤を添加することが、特開昭61-177279号には含窒素複素環メルカプト系化合物を添加することが、特開平1-115677号および同1-35479号にはチオエーテル系酸化防止剤を添加することが、特開平1-36480号には特定構造のヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することが、特開平3-13376号にはヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤を併用し添加することが、特開平7-195824号および同8-150773号にはアスコルビン酸類を添加することが、特開平7-149037号には硫酸亜鉛を添加することが、特開平7-314882号にはチオシアン酸塩類などを含有させることが、特開平7-314882号にはチオ尿素誘導体などを添加することが、特開平7-276790号および同8-108617号には糖類を含有させることが、特開平8-118791号にはリン酸系酸化防止剤を添加することが、特開平8-300807号には亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩などを添加することが、特開平9-267544号にはヒドロキシルアミン誘導体を添加することが、特開2002-283710号にはトコフェノール誘導体を添加することが記載されている。

【0006】

しかしながら、微細な空隙孔を有するインクジェット記録用紙においては、上

記提案されている技術範囲では効果が必ずしも充分とは言い難く、また充分な褪色防止効果を得るために上記の各種の褪色防止剤を多量に添加すると、多孔質層のインク吸収性を低下させてしまう問題点を有していた。

【0007】

上記酸化防止剤の多くは、一般的には油溶性化合物であり、インク受容層塗布液に添加する場合には、(1) 油溶性溶媒に溶解して塗布液に添加する方法、(2) バインダー中に微粒子にして分散する方法(固体分散)、(3) O/W型のエマルジョンにして塗布液に添加する方法がある。特に、O/W型エマルジョンにする方法として、例えば、特開平4-125559号記載のオイルプロテクト法があるが、特開2000-158802号、同2002-274016号、同2002-283710号などは親水性バインダーとしてゼラチンが使用されている。多孔質インク受容層の場合には、ゼラチンなどの膨潤性成分が含まれるとインク吸収性が劣化することは知られており、インク吸収性を劣化させることなく油溶性物質を塗布液に安定に添加する方法が未だ見出されていないのが現状である。また、油溶性溶媒に溶解したり、微粒子にして分散する場合では、溶媒の影響で、形成した記録用紙のヒビ割れなどの塗膜品質を劣化させたり、塗膜透明度が低下し高濃度が得られないといった問題が生じやすい。

【0008】

一方、インク受容層に特定のHLB値を有するノニオン性界面活性剤を添加する方法が、例えば、特開昭60-171190号、同62-144986号、特開平7-137434号、同9-99631号、同9-226231号、同10-278409号などで提案されているが、いずれもインク受容層塗布液に添加して、主にインク吸収性や印字品質を改良したり、塗布性を改良する目的であり、油溶性化合物を安定に乳化分散する方法や発明思想に関しては一切記載されていない。

【0009】

更に、水溶性染料インクを用いた場合の課題として、親水性が高いために滲みが発生したり、耐水性が劣るという弱点がある。すなわち、記録画像を高湿下で長期間保存した場合や、プリント面に水滴が付着した場合に染料が滲みやすい。

この問題を解決するために、カチオン性物質のような染料固着性物質を多孔質層中に添加しておくことが一般的に行われている。例えば、カチオン性ポリマーを用いてアニオン性のインク染料と結合させ、強固に不動化する方法が好ましく用いられている。このようなカチオン性ポリマーとしては、4級アンモニウム基を有する重合物が挙げられ、例えば「インクジェットプリンター技術と材料」(株)シーエムシー発行、1998年7月)や特開平9-193532号の段落番号[0008]項に挙げた文献に記載されている。また、水溶性の多価金属イオンを予めインクジェット記録用紙中に添加しておき、インクジェット記録時に染料を凝固固着させて不動化させる方法も提案されている。カチオン性ポリマー、多価金属イオンの使用により、滲み耐性や耐水性の向上は認められるが、染料がカチオン性ポリマー、多価金属との結合により、インク吸収層中に不均一に染着されてしまうため、前述の褪色防止剤を添加してもインク吸収層中で拡散性が小さいものでは、その効果を十分に発揮できないことがある。

【0010】

一方、ブタジエンゴム等分子内に不飽和結合を有する樹脂は、インクジェット記録用紙に使用できることは従来から知られている。例えば、主に油性インクの溶剤を吸収させる樹脂としての使用法が開示されている(例えば、特許文献1～6参照)。また、ジエン系重合体またはその水添加物をスルホン化し、親水化することにより、水系インクの吸収性を改善する使用法が開示されているが、微細な多孔質インク吸収層に不飽和結合を有する化合物を使用して保存性を改良することはこれまで知られていなかった。

【0011】

【特許文献1】

特開2000-177234号公報

【0012】

【特許文献2】

特開2000-238407号公報

【0013】

【特許文献3】

特開 2001-205929 号公報

【0014】

【特許文献 4】

特開平 11-165460 号公報

【0015】

【特許文献 5】

特開平 11-99742 号公報

【0016】

【特許文献 6】

国際公開第 00/41890 号パンフレット

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、安定性に優れた油溶性化合物分散液をインク受容層に含有させることにより、酸化性ガス耐性、滲み耐性、まだら耐性及びひび割れ耐性に優れたインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0019】

1. HLB 値の異なる 2 種類以上のノニオン性界面活性剤を用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0020】

2. HLB 値の異なる 2 種類以上のノニオン性界面活性剤と親水性バインダーを用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0021】

3. 少なくとも $HLB \leq 10$ であるノニオン性界面活性剤と、 $HLB > 10$ であるノニオン性界面活性剤と、油溶性化合物とを含有する多孔質インク受容層を

有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0022】

4. 前記油溶性化合物が、分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物であることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0023】

5. 前記分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物が、ブタジエン単量体とする重合体であることを特徴とする前記4項記載のインクジェット記録用紙。

【0024】

6. 前記油溶性化合物の分散液が、防腐剤を含有することを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】

7. 前記多孔質インク受容層が、無機微粒子と親水性バインダーとを含有することを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0026】

8. 前記多孔質インク受容層が、カチオン性ポリマーを含有することを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0027】

9. 前記多孔質インク受容層が、水溶性多価金属化合物を含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0028】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、HLB値の異なる2種類以上のノニオン性界面活性剤を用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用紙、あるいはHLB値の異なる2種類以上のノニオン性界面活性剤と親水性バインダーを用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用紙により、インク吸収性が良好で、画像鮮明性に優れ、ヒビ割れ等による膜面品質を損なわ

ず、かつ保存安定性に優れたインクジェット記録用紙を実現できることを見出したものである。すなわち、本発明に係る油溶性化合物の乳化分散物は、HLB値の異なる2種類以上のノニオン性界面活性剤を用いて、更に親水性バインダーを併用して分散することにより、分散液中の油溶性化合物濃度が高く、かつ安定な乳化分散液が得られ、従来技術の問題点であるインク吸収性の劣化やヒビ割れ等の塗膜品質劣化が改善されたものである。これは、ある種の $HLB \leq 10$ の油溶性ノニオン性界面活性剤（乳化剤）と、 $HLB > 10$ の水溶性ノニオン性界面活性剤（乳化剤）の最適な組み合わせにより、O/W型分散系が安定になったものと推定している。

【0029】

また、本発明のインクジェット記録用紙では、分子内に炭素-炭素不飽和結合を複数個有する化合物を多孔質のインク受容層に含有させることにより、染料の保存性が改良され、特に多孔質のインク受容層で課題となっていた、酸化性ガス、特にオゾンガスによる水系染料インクの褪色が飛躍的に改善された。保存性が改善された理由は定かでは無いが、炭素-炭素不飽和結合が、室内の酸化性ガスと適度な反応性を有し、染料の褪色を防止しているものと推定している。例えば、ゴム系樹脂の劣化が、樹脂内の不飽和結合を反応性基として進行し、酸素、オゾン、ラジカル、過酸化物により引き起こされることは知られている。このゴムの劣化を防ぐため、ヒンダードフェノール類、アミン類、硫黄系化合物、リン系化合物が酸化防止剤として使用されているが、これらの酸化防止剤は、従来技術で記載したとおり染料の褪色防止剤として、インクジェット記録用紙への応用がなされてきた。しかしながら、これらの酸化防止剤は、反応性が高いとされるゴム系樹脂の不飽和結合よりも更に高い反応性を有するため、樹脂の劣化防止剤として使用されるもので、室内の酸化性ガスの影響を特に受けやすい、微細な空隙孔をインク吸収層に有する空隙型のインクジェット記録用紙では、その消費が早く持続的な効果が得られ難いものと推定している。ゴム系樹脂に内在するような不飽和結合は、染料に比較して酸化性ガスに対する反応性が高く、褪色防止効果を有するが、前述の酸化防止剤に比較すれば安定であるため、持続性がありより高い褪色防止能力を有するものと推定している。

【0030】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明に係る油溶性化合物とは、実質的に水への溶解度を有さない有機化合物、可塑剤、水不溶性または難溶性合成ポリマーなど、液状の化合物が好ましい。性状として固体である場合には高沸点溶媒に溶解して液状にする必要がある。

【0031】

本発明に係る多孔質インク受容層では、HLB値の異なる2種類以上のノニオン性界面活性剤を用いて分散された油溶性化合物を含有することが特徴であるが、本発明に係るノニオン性界面活性剤では、化学構造中の親水基と疎水基のバランス、すなわちHLB値が重要であり、少なくとも $HLB \leq 10$ と $HLB > 10$ の2種類以上の組み合わせであることが好ましい。 $HLB \leq 10$ のノニオン性界面活性剤は、油溶性ノニオン性乳化剤であり、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系の界面活性剤が好ましい。また、 $HLB \leq 10$ のノニオン性界面活性剤としては、例えば、花王（株）製のエマルゲンシリーズの中のポリオキシエチレンラウリルエーテルとしてエマルゲン103（HLB 8.1）、エマルゲン104P（HLB 9.6）、エマルゲン105（HLB 9.7）、ポリオキシエチレンステアリルエーテルとしてエマルゲン306P（HLB 9.4）、ポリオキシエチレンオレイルエーテルとしてエマルゲン404（HLB 8.8）などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。 HLB が4以下の場合には疎水性が強くなり、塗布液との相溶性が低くなるためハジキやそれに伴うヒビ割れが生じやすくなる傾向がある。 HLB 値として好ましくは5～10、より好ましくは8～10である。

【0032】

$HLB > 10$ のノニオン性界面活性剤としては、同様にポリオキシエチレンラウリルエーテルとしてエマルゲン106（HLB 10.5）、エマルゲン108（HLB 12.1）、エマルゲン109P（HLB 13.6）、エマルゲン120（HLB 15.3）、エマルゲン123P（HLB 16.9）、ポリオキシエチレンオレイルエーテルとしてエマルゲン409P（HLB 12.0）、エマルゲン420（HLB 13.6）、エマルゲン430（HLB 16.2）などが挙

げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0033】

HLBが1.7より高くなると親水性が強くなり、塗布液の表面張力への影響が生じるため、1.6以下が好ましい。

【0034】

HLB値の異なる2種類以上のノニオン性界面活性剤の使用方法としては、分散質である油溶性化合物の特性により適宜選択されるが、例えば、 $HLB \leq 1.0$ のノニオン性界面活性剤を油溶性化合物である油相に添加し、 $HLB > 1.0$ のノニオン性界面活性剤を分散媒である水相に添加して両者を混合した後、攪拌、すり混ぜなどの機械的エネルギーにより乳化分散する。

【0035】

本発明に係るノニオン性界面活性剤は、分散質である油溶性化合物の性質によるが、分散質100質量部に対し0.1～5質量部とするのが好ましく、分散系の安定性により添加量を適宜決定することが好ましい。

【0036】

更に、本発明に係る油溶性化合物の分散において、親水性バインダーを $HLB > 1.0$ のノニオン性界面活性剤と併用して水相に用いるのが、分散安定性の観点から好ましい。親水性バインダーとしては、特に制限は無く、従来公知の親水性バインダーを用いることができ、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0037】

親水性バインダーの添加量は、分散質100質量部に対し1～20質量部とするのが好ましく、分散系の安定性により添加量を適宜決定することが好ましい。

【0038】

本発明に用いられる防腐剤は、油溶性化合物の乳化分散系を壊さないものが好ましく、具体的には、チアゾリルベンズイミダゾール系化合物、クロロフェノール系化合物、ブロモフェノール系化合物、チオシアン酸やイソチアン酸系化合物、酸アジド系化合物、ダイアジンやトリアジン系化合物、チオ尿素系化合物、4

級アンモニウム塩、有機スズや有機亜鉛化合物、シクロヘキシルフェノール系化合物、イミダゾールおよびベンズイミダゾール系化合物、スルファミド系化合物、塩素化イソシアヌル酸、ナトリウム等の活性ハロベン系化合物である。特に好ましくはイソチアゾロン系化合物とアルキルグアニジン化合物であり、具体的にはイソチアゾロン系化合物として、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、アルキルグアニジン化合物として、ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩、ドデシルグアニジン塩酸塩などが挙げられる。防腐剤は分散終了後に添加するのが好ましく、添加量は分散物液100質量部に対し 1×10^{-4} ~ 1×10^{-2} 質量部の範囲が好ましい。

【0039】

本発明に係る分子内に非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を複数個有する化合物とは、エチレン性の2重結合あるいはアセチレン性の3重結合を分子内で少なくとも2個以上有する化合物である。染料の保存性に効果があるのは、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合部分であると推定している。多孔質インク吸収層を有するインクジェット記録用紙に、多量の染料安定化剤を添加することは、空隙を塞いで空隙容量の低下を招き、インク吸収性の点から好ましくない。そのため染料安定化剤としては、より少ない添加量で染料の安定化効果の大きいものであることが必要になってくる。また、添加した染料安定化剤自身が、多孔質層内に安定に留まっていることも必要である。例えば、分子内に非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有している化合物であっても、例えば、エチレンやアリルアルコールといった比較的低分子量のものでは、揮発性が高く多孔質層に安定に留まることができない。揮発性を小さくするには、分子量を増大するか、極性の高い置換基を導入していく必要が生じるが、単純に分子量を上げて、単位質量あたりの不飽和結合の割合を減少することは、空隙容量の低下を招き好ましくない。そのため、分子内に非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を複数個もたせ、揮発性を下げながらも質量あたりの不飽和結合の割合を減少させないことが重要となる。一方、カチオン性ポリマー等により多孔質層内に固着した染料は、多孔質層内のある範囲で固定化されてしまう。極端な場合多孔質層の最表面に近い部位にのみ染着されることになる。そのような状態で染着された染料の保存性を効率よく上げる

ためには、染料安定化剤はそれ自身が、多孔質層内である程度拡散でき、固着された染料の近傍に常に存在することが望ましい。すなわち、多孔質層の最表面は、室内の酸化性ガスとの接触が最優先に起こる場所であり、染料安定化剤の消費も比較的速やかに起きやすい。染料定着剤の作用により、最表層付近に染料が局在化した場合でも、染料安定化剤がある程度多孔質層を拡散することができれば、多孔質層の比較的深い部分から染料安定化効果の高い状態で最表層に拡散することが可能であり、より高い効果を得ることができる。分子内に非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の拡散性を決める因子は、一概に決めることはできないが分子量は必要以上に高くないことが好ましく、ポリマーのような高分子量のものでも数平均分子量で100,000以下であることが好ましく、500~10,000以下であることがより好ましい。低分子量のものである場合には、沸点は200℃以上が好ましく、300℃以上であることがより好ましい。

【0040】

分子内に非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の具体例としては、ブタジエン単独あるいは他の重合性モノマーを共重合させた樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、C5石油樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン系樹脂等の樹脂や、ジアリルフタレート、トリアリロキシ-1,3,5-トリアジンペンタエリスリトールテトラ(メタ)クリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等の重合性基を複数個有するモノマー単独あるいはその重合物、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸あるいはそのエステル化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

これらの中で単位質量あたりの非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合の割合が高いものとして、非水溶性のポリマーが好ましく、特にブタジエンの重合体が好ましく用いられる。インク溶剤に対する親和性や樹脂の粘度等を調整するのに、末端を水酸基、グリシジル基、アミノ基、マレイン酸無水物等で変性したポリブタジエン、あるいはスチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル等

との共重合したポリブタジエン等も好ましい。このようなポリブタジエンは、例えば N i s s o P B (日本曹達(株)製)、日石ポリブタジエン(新日本石油化学(株)製)、P o l y - b d (出光石油化学(株)製)、H y c a r (宇部興産(株)製)、P o l y o i l (日本ゼオン(株)製)、J S R R B (J S R (株)製)等の商品シリーズ名で上市されており容易に入手することができる。

【0042】

分子内に非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物の多孔質インク受容層への添加量は、特に制限は無いが、好ましくは記録用紙 1 m^2 当り $0.01 \sim 3.0\text{ g}$ の範囲で用いられる。 3.0 g 以下であれば、当該化合物が多孔質インク受容層の空隙を塞ぐことを抑え、高インク吸収性を維持することができる。また、 0.01 g 以上であれば本発明の効果を十分に発揮することができる。この観点において、より好ましくは記録用紙 1 m^2 あたり $0.1 \sim 2\text{ g}$ の範囲で用いられる。

【0043】

本発明のインクジェット記録用紙は、支持体上に親水性バインダーと無機微粒子を含有する多孔質層を形成する水溶性塗布液を塗布し、空隙を有する多孔質層インク受容層を形成したものが好ましい。本発明に係る多孔質層は、主に無機微粒子と親水性バインダーから形成されが、多孔質層を形成する無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料を挙げることができる。

【0044】

本発明においては、インクジェット記録用紙で高品位なプリントを得る観点から、無機微粒子としては、シリカまたはアルミナが好ましく、更にはアルミナ、

擬ベーマイト、コロイダルシリカ、もしくは気相法により合成された微粒子シリカ等が好ましく、気相法で合成された微粒子シリカが特に好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面がアルミニウムで修飾されたものであっても良い。表面がアルミニウムで修飾された気相法シリカのアルミニウム含有率は、シリカに対して質量比で 0.05～5%のものが好ましい。

【0045】

上記無機微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ を越えると光沢性は、または発色性が低下しやすく、そのため 200nm 以下が好ましい。更には 100nm 以下のシリカが最も好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、無機微粒子の製造上の観点から、概ね 3nm 以上、特に 5nm 以上が好ましい。

【0046】

上記無機微粒子の平均粒径は、多孔質層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0047】

上記無機微粒子は、一次粒子のままで、あるいは二次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜に存在していても良いが、上記平均粒径は、電子顕微鏡で観察した時に多孔質層中で独立の粒子を形成しているものの粒径をいう。

【0048】

上記無機微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5～40質量%であり、特に 7～30質量%が好ましい。上記無機微粒子は、十分なインク吸収性があり、皮膜のひび割れ等が少ないインク吸収層を形成する必要がある、インク受容層中には、 $5\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ の付き量になることが好ましい。更には、 $10\sim 25\text{g}/\text{m}^2$ になることが特に好ましい。

【0049】

多孔質層に含有される親水性バインダーとしては、特に制限は無く、公知の親水性バインダーを挙げることができ、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン

、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0050】

ポリビニルアルコールは、無機微粒子と相互作用を有しており、無機微粒子に対する保持力が特に高く、更に吸湿性の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明に好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0051】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が300以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1,000～5,000のものが好ましく用いられ、ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.8%のものが特に好ましい。

【0052】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されるような、第1～3級アミノ基や第4級アミノ基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0053】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-メチルビニルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（3-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0054】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

【0055】

アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平1-206088号に記載されているアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号および同63-307979号に記載されているビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平7-285265号に記載されている水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0056】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0057】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類の違いなど、2種類以上を併用することもできる。特に、重合度が2,000以上のポリビニルアルコールを使用する場合には、予め無機微粒子に対して0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%添加してから、重合度が2,000以上のポリビニルアルコールを添加すると、著しい増粘が無く好ましい。

【0058】

多孔質層における親水性バインダーに対する無機微粒子の比率は、質量比で2～20であることが好ましい。質量比が2倍以上であれば、十分な空隙率の多孔質膜が得られ、十分な空隙容量を得やすくなり、維持できる親水性バインダーによるインクジェット記録時の膨潤によって空隙を塞ぐ状況を招かず、高インク吸収速度を維持できる要因となる。一方、この比率が20倍以下であれば、多孔質層を厚膜で塗布した際、ひび割れが生じにくくなる。特に好ましい親水性バイン

ダーに対する無機微粒子の比率は 2.5 ～ 12 倍、最も好ましくは 3 ～ 10 倍である。

【0059】

本発明のインクジェット記録用紙には、記録後の保存による画像のにじみを防止する目的で、カチオン性ポリマーが好ましく用いられる。

【0060】

カチオン性ポリマーの例としては、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロルヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・SO₂共重合物、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合物、ポリビニルピリジン、ポリアミジン、キトサン、カチオン化澱粉、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合物、(2-メタクロイルオキシエチル)トリメチルアンモニウムクロライド重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート重合物等が挙げられる。

【0061】

また、化学工業時報平成10年8月15、25日に述べられるカチオン性ポリマー、三洋化成工業株式会社発行「高分子薬剤入門」に述べられる高分子染料固着剤が例として挙げられる。

【0062】

また、本発明のインクジェット記録用紙では、画像の耐水性や、耐湿性を改良するため、多価金属イオンを含有させることが好ましい。多価金属イオンは2価以上の金属イオンであれば特に限定されるものではないが、好ましい多価金属イオンとしては、アルミニウムイオン、ジルコニウムイオン、チタニウムイオン等が挙げられる。

【0063】

これらの多価金属イオンは、水溶性または非水溶性の塩の形態でインク受容層に含有させることができる。アルミニウムイオンを含む塩の具体例としては、フ

ッ化アルミニウム、ヘキサフルオロアルミン酸（例えば、カリウム塩）、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム（例えば、ポリ塩化アルミニウム）、テトラクロロアルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩）、臭化アルミニウム、テトラブROMOアルミン酸塩（例えば、カリウム塩）、ヨウ化アルミニウム、アルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩）、塩素酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、燐酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、燐酸水素アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸珪酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセトネート）等を挙げることができる。

【0064】

これらの中でも、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硫酸珪酸アルミニウムが好ましく、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムが最も好ましい。

【0065】

また、ジルコニウムイオンを含む塩の具体例としては、二フッ化ジルコニウム、三フッ化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩（例えば、カリウム塩）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩やアンモニウム塩）、オクタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、リチウム塩）、フッ化酸化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヘキサクロロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩やカリウム塩）、酸塩化ジルコニウム（塩化ジルコニル）、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、臭化酸化ジルコニウム、三ヨウ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、過酸化ジルコニウム、水酸

化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、p-トルエンスルホン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硫酸ジルコニルナトリウム、酸性硫酸ジルコニル三水和物、硫酸ジルコニウムカリウム、セレン酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、酢酸ジルコニルアンモニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、リン酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセテート、ビス（アセチルアセトナト）ジクロロジルコニウム、トリス（アセチルアセトナト）クロロジルコニウム等が挙げられる。

【0066】

これらの化合物の中でも、本発明の目的とするプリント後のしみ防止効果を更に顕著に奏するという観点において、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニル、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましく、特に、炭酸ジルコニルアンモニウム、塩化ジルコニル、酢酸ジルコニルが好ましい。

【0067】

これらの多価金属イオンは、単独で用いても良いし、異なる2種以上を併用してもよい。多価金属イオンを含む化合物は、インク受容層を形成する塗布液に添加してもよいし、あるいは多孔質層を一旦塗布した後、特に多孔質層を一旦塗布乾燥した後に、インク受容層にオーバーコート法により供給してもよい。前者のように多価金属イオンを含む化合物をインク吸収層を形成する塗布液に添加する場合、水や有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に均一に溶解して添加する方法、あるいはサンドミルなどの湿式粉碎法や乳化分散などの方法により微細な粒子に分散して添加する方法を用いることができる。インク受容層が複数の層から構成される場合には、1層のみ添加してもよく、また2層以上の層、あるいは全ての構成層の塗布液に添加することもできる。また、後者のように多孔質インク受容層を一旦形成した後、オーバーコート法で添加する場合には、多価金属イオンを

含む化合物を溶媒に均一に溶解した後、インク受容層に供給するのが好ましい。

【0068】

これらの多価金属イオンは、記録用紙 1 m² 当り、概ね 0.05 ~ 20 ミリモル、好ましくは 0.1 ~ 10 ミリモルの範囲で用いられる。

【0069】

本発明のインクジェット記録用紙では、多孔質インク受容層を形成する親水性バインダーの硬膜剤を添加することが好ましい。

【0070】

本発明で用いることのできる硬化剤としては、親水性バインダーと硬化反応を起こすものであれば特に制限はないが、ホウ酸及びその塩が好ましいが、その他にも公知のものが使用でき、一般的には親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。硬化剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬化剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬化剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬化剤（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、アルミニウム明礬等が挙げられる。

【0071】

ホウ酸またはその塩とは、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことをいい、具体的には、オルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸および八ホウ酸およびそれらの塩が挙げられる。

【0072】

硬化剤としてのホウ素原子を有するホウ酸およびその塩は、単独の水溶液でも、また、2種以上を混合して使用しても良い。特に好ましいのはホウ酸とホウ砂

の混合水溶液である。

【0073】

ホウ酸とホウ砂の水溶液は、それぞれ比較的希薄水溶液でしか添加することができないが、両者を混合することで濃厚な水溶液にすることができ、塗布液を濃縮化することが出来る。また、添加する水溶液の pH を比較的自由にコントロールすることができる利点がある。上記硬化剤の総使用量は、上記親水性バインダー 1 g 当たり 1 ～ 600 mg が好ましい。

【0074】

本発明に用いる支持体は、従来インクジェット記録用紙用として公知のものを適宜使用でき、吸水性支持体であってもよいが、非吸水性支持体であることが好ましい。

【0075】

本発明で用いることのできる吸水性支持体としては、例えば、一般の紙、布、木材等を有するシートや板等を挙げることができる。紙支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、CGP、RMP、TMP、CTMP、CMP、PGW等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等の木材パルプを主原料としたものが使用可能である。又、必要に応じて合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することができる。

【0076】

上記紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加することができる。

【0077】

紙支持体は、前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。また、必要に応じて抄紙段階または抄紙機にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理したり、各種コート処理したり、カレンダー処理したりすることもできる。

【0078】

本発明で好ましく用いることのできる非吸水性支持体には、透明支持体または不透明支持体がある。透明支持体としてはポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料を有するフィルム等が挙げられ、中でもＯＨＰとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。

【0079】

又、不透明支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるＲＣペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに硫酸バリウム等の白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットが好ましい。

【0080】

前記各種支持体とインク吸収層の接着強度を大きくする等の目的で、インク吸収層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。更に、本発明のインクジェット記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録シートであってもよい。

【0081】

本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。

【0082】

そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはＬＢＫＰ、ＬＢＳＰ、ＮＢＫＰ、ＮＢＳＰ、ＬＤＰ、ＮＤＰ、ＬＵＫＰ、ＮＵＫＰのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いＬＢＫＰ、ＮＢＳＰ、ＬＢＳＰ、ＮＤＰ、ＬＤＰをより多く用いることが好ましい。但し、ＬＢＳＰ及びまたはＬＤＰの比率は１０質量

%～70質量%が好ましい。

【0083】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0084】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0085】

抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、又、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 μ mが好ましい。原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7～1.2g/cm³（JIS-P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0086】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）及び／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0087】

多孔質インク受容層側のポリエチレン層には、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常 3 質量%～20 質量%、好ましくは 4 質量%～13 質量%である。

【0088】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、又、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したのも本発明で利用できる。上記ポリエチレン被覆紙においては紙中の含水率を 3 質量%～10 質量%に保持するのが特に好ましい。

【0089】

本発明のインクジェット記録用紙には、上記説明した構成要素の他に、各種の公知の添加剤を添加することができる。例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、カチオン界面活性剤、特開昭 57-74193 号、同 57-87988 号及び同 62-261476 号に記載の紫外線吸収剤、特開昭 57-74192 号、同 57-87989 号、同 60-72785 号、同 61-146591 号、特開平 1-95091 号及び同 3-13376 号等に記載されている退色防止剤、特開昭 59-42993 号、同 59-52689 号、同 62-280069 号、同 61-242871 号及び特開平 4-219266 号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の pH 調整剤、消泡剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0090】

次に、本発明のインクジェット記録用紙の製造方法について説明する。

インクジェット記録用紙の製造方法としては、多孔質インク受容層を含む各構

成層を、各々単独にあるいは同時に、公知の塗布方式から適宜選択して、支持体上に塗布、乾燥して製造することができる。塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2,761,419号、同第2,761,791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

【0091】

同時重層塗布を行う際の各塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、 $5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、 $5 \sim 1200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $25 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲である。

【0092】

また、塗布液の 15°C における粘度としては、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $100 \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、さらに好ましくは $3,000 \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、最も好ましいのは $10,000 \sim 30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

【0093】

塗布および乾燥方法としては、塗布液を 30°C 以上に加温して、同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を $1 \sim 15^\circ\text{C}$ に一旦冷却し、 10°C 以上で乾燥することが好ましく、より好ましくは、乾燥条件として、湿球温度 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ 、膜面温度 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

【0094】

また、その製造過程で 35°C 以上、 70°C 以下の条件で24時間以上、60日以下保存する工程を有することが好ましい。

【0095】

加温条件は、 35°C 以上、 70°C 以下の条件で24時間以上、60日以下保存

する条件であれば特に制限はないが、好ましい例としては、例えば、36℃で3日～4週間、40℃で2日～2週間、あるいは55℃で1～7日間である。この熱処理を施すことにより、親水性バインダーの硬化反応の促進、あるいは親水性バインダーの結晶化を促進することができ、その結果、好ましいインク吸収性を達成することができる。

【0096】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は、特に断りの無い限り質量%を表す。

【0097】

実施例1

《オイル分散液A-1～A-14の調製及び安定性の評価》

油溶性化合物としてポリブタジエン（日本曹達社製；B-1000）を400gと、表1に記載の各界面活性剤、親水性バインダーとを混合し、高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で1L（油溶性化合物の有効成分40%）に仕上げて、オイル分散液A-1～A-14を調製した。

【0098】

得られた各分散液をガラス管に密封した状態で、40℃で24時間静置した後、分散液の状態を目視観察して、分散液安定性を評価した。

【0099】

なお、表1に記載の各略称の詳細は、以下の通りである。

- *1：エマルゲン105（花王社製 HLB9.7）
- *2：エマルゲン103（花王社製 HLB8.1）
- *3：エマルゲン306P（花王社製 HLB9.4）
- *4：エマルゲン404（花王社製 HLB8.8）
- *5：エマルゲン408（花王社製 HLB10.0）
- *6：エマルゲン109P（花王社製 HLB13.6）
- *7：エマルゲン123P（花王社製 HLB16.9）

- * 8 : エマルゲン 4 0 9 P (花王社製 H L B 1 2 . 0)
- * A : ポリビニルアルコール (クラレ社製 ; P V A 2 0 3)
- * B : ポリビニルアルコール (クラレ社製 ; P V A 2 3 5)
- * C : 酸処理ゼラチン

得られた結果を、表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 1】

オイル分散液 番号	HLB ≤ 10 の界面活性剤			HLB > 10 の界面活性剤			親水性バインダー		分散安定性	備 考
	種類	HLB 値	添加量 (g)	種類	HLB 値	添加量 (g)	種類	10%水溶液添加量 (g)		
A-1	*1	9.7	2.0	—	—	—	—	—	分散不可	比較例
A-2	—	—	—	*6	13.6	2.0	—	—	1 時間後にオイル分離	比較例
A-3	*1	9.7	2.0	—	—	—	*A	450	5 時間後にオイル分離	比較例
A-4	—	—	—	*6	13.6	2.0	*A	450	12 時間後にオイル分離	比較例
A-5	*1	9.7	1.0	*6	13.6	1.0	—	—	分散安定性良好	本発明
A-6	*2	8.1	1.0	*6	13.6	1.0	—	—	分散安定性良好	本発明
A-7	*3	9.4	1.0	*6	13.6	1.0	—	—	分散安定性良好	本発明
A-8	*4	8.8	1.0	*6	13.6	1.0	—	—	分散安定性良好	本発明
A-9	*5	10.0	1.0	*6	13.6	1.0	—	—	分散安定性良好	本発明
A-10	*1	9.7	1.0	*6	13.6	1.0	*A	450	分散安定性良好	本発明
A-11	*1	9.7	1.0	*6	13.6	1.0	*B	400	分散安定性良好	本発明
A-12	*1	9.7	0.8	*7	16.9	1.2	*A	450	分散安定性良好	本発明
A-13	*2	8.1	0.5	*8	12.0	1.5	*A	450	分散安定性良好	本発明
A-14	*2	8.1	0.5	*8	12.0	1.5	*C	450	分散安定性良好	本発明

【0101】

表 1 より明らかな様に、本発明に係る構成からなる分散液は、高濃度で分散し

ても分散安定性に優れ、実用に十分耐えうるものであることが分かる。

【0102】

実施例 2

《記録用紙 1～9 の作製》

〔シリカ分散液 D-1 の調製〕

予め均一に分散されている一次粒子の平均粒径が約 $0.007\ \mu\text{m}$ の気相法シリカ（日本アエロジル社製；アエロジル 300）を 25% を含むシリカ分散液 B-1（pH 2.6、エタノール 0.5% 含有）の 400 L を、カチオン性ポリマー P-1 を 12%、n-プロパノールを 10% 及びエタノールを 2% 含有する水溶液 C-1（pH 2.5、サンノプロコ社製の消泡剤 SN-381 を 2 g 含有）の 110 L に、室温で 3000 rpm で攪拌しながら添加した。次いで、硼酸と硼砂の 1:1 の質量比の混合水溶液 A-1（各々 3% の濃度）54 L を攪拌しながら、徐々に添加した。

【0103】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで $3\ \text{kN}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、全量を純水で 630 L に仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液 D-1 を得た。

【0104】

〔シリカ分散液 D-2 の調製〕

上記シリカ分散液 B-1 の 400 L を、カチオン性ポリマー P-2 を 12%、n-プロパノール 10% 及びエタノールを 2% 含有する水溶液 C-2（pH = 2.5）の 120 L に、室温で 3000 rpm で攪拌しながら添加し、次いで、上記混合水溶液 A-1 の 52 L を攪拌しながら徐々に添加した。次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで、 $3\ \text{kN}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、全量を純水で 630 L に仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液 D-2 を得た。

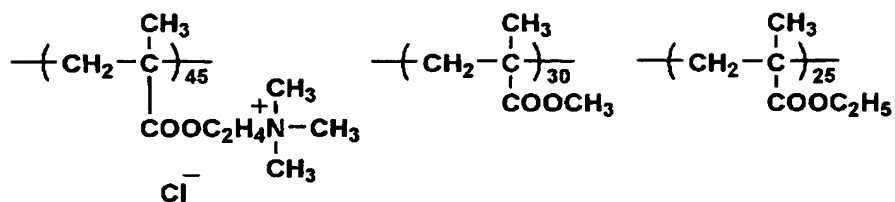
【0105】

上記シリカ分散液 D-1、D-2 を $30\ \mu\text{m}$ の濾過精度を有するアドバンテック東洋社製の TCP-30 タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

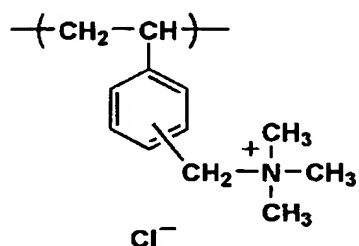
【0106】

【化1】

カチオン性ポリマーP-1



カチオン性ポリマーP-2



【0107】

〔インク受容層塗布液の調製〕

実施例1で調製した各オイル分散液及び上記シリカ分散液に、以下に記載の各添加剤を順次混合して、各インク受容層塗布液を調製した。なお、各添加量は塗布液1L当りの量で表示した。

【0108】

(第1層用塗布液：最下層)

シリカ分散液D-1	580ml
ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5%水溶液	290ml
オイル分散液A-2	30ml
界面活性剤（ネオス社製；フタージェント400S）4%水溶液	2.0ml
純水で全量を1000mlに仕上げた。	

【0109】

(第2層用塗布液)

シリカ分散液D-1	580ml
ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5% 水溶液	270ml
オイル分散液A-2	20ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0110】

(第3層用塗布液)

シリカ分散液D-2	630ml
ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5% 水溶液	270ml
オイル分散液A-2	15ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0111】

(第4層用塗布液：最上層)

シリカ分散液D-2	660ml
ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5% 水溶液	250ml
サポニンの25%水溶液	2ml
界面活性剤（ネオス社製；フタージェント400S）4%水溶液	9.0ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0112】

上記調製した各塗布液を、20 μ mの濾過精度を持つアドバンテック東洋社製のTCPD-30フィルターで濾過した後、TCPD-10フィルターで濾過した。

【0113】

〔記録用紙の作製〕

次に、上記の各塗布液を下記に記載の湿潤膜厚となるよう、40℃で両面にポリエチレンを被覆した紙支持体（RC紙）上に、スライドホッパー型コーターを用いて4層同時塗布した。

【0114】

〈湿潤膜厚〉

第1層：42 μm

第2層：39 μm

第3層：44 μm

第4層：38 μm

なお、上記RC紙は幅が約1.5m、長さが約4000mのロール上に巻かれた下記の支持体を用いた。

【0115】

使用したRC紙は、含水率が8%で、坪量が170gの写真用原紙表面を、アナターゼ型酸化チタンを6%含有するポリエチレンを厚さ35 μm で押し出し溶解塗布し、裏面には厚さ40 μm のポリエチレンを厚さ35 μm で押し出し溶解塗布した。表面側はコロナ放電した後、ポリビニルアルコール（クラレ社製 PVA235）を記録媒体1m²当り0.05gになるように下引き層を塗布し、裏面側にはコロナ放電した後、Tgが約80℃のスチレン・アクリル酸エステル系ラテックスバインダー約0.4g、帯電防止剤（カチオン性ポリマー）0.1g及び約2 μm のシリカ0.1gをマット剤として含有するバック層を塗布した。

【0116】

インク受容層塗布液の塗布後の乾燥は、5℃に保った冷却ゾーンを15秒間通過させて膜面の温度を13℃にまで低下させた後、複数設けた乾燥ゾーンの温度を適宜設定して乾燥を行った後、ロール状に巻き取って記録用紙1を作製した。

【0117】

次いで、上記記録用紙1の作製において、オイル分散液A-2に代えて、実施例1で調製したオイル分散液A-3～A-5、A-10～A-14に変更した以

外は同様にして、記録用紙 2～9 を作製した。

【0118】

《記録用紙 10 の作製》

上記記録用紙 1 の作製において、第 1 層用塗布液～第 3 層用塗布液にオイル分散液を添加しなかった以外は同様にして、記録用紙 10 を作製した。

【0119】

《記録用紙 11 の作製》

記録用紙 1 の作製において、第 1 層用塗布液～第 3 層用塗布液に、オイル分散液 A-2 に代えて、ポリブタジエン（日本曹達社製；B-1000）の酢酸エチル溶液を、同じ付量になる様に添加した以外は同様にして、記録用紙 11 を作製した。

【0120】

《記録用紙 12 の作製》

記録用紙 5 の作製において、オイル分散液 A-10 に 2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン及びポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩を添加した以外は同様にして、記録用紙 12 を作製した。

【0121】

《記録用紙 13 の作製》

記録用紙 5 の作製において、ジルコゾール Z A（第一稀元素化学工業（株）製；酢酸ジルコニル水溶液）を純水で希釈した溶液を、酢酸ジルコニルの付量が 0.5 g/m^2 になるようにスプレー塗布を行って均一に塗布した後乾燥した以外は同様にして、記録用紙 13 を作製した。

【0122】

《記録用紙の評価》

以上のようにして作製した記録用紙 1～13 について、以下の各特性評価を行った。

【0123】

〔酸化性ガス耐性の評価〕

上記作製した記録用紙を、キヤノン株式会社製のインクジェットプリンタ B J

ー F 8 7 0 を用い、シアンのベタ画像を記録した後、2 p p m のオゾン雰囲気下で 2 4 時間処理を行った後、シアン画像の酸化性ガス耐性を評価した。酸化性ガス耐性は、初期ベタ画像濃度の残存率で示し、数値が大きいほど優れていることを表す。

【 0 1 2 4 】

〔 滲み耐性の評価 〕

各記録用紙に、セイコーエプソン社製のインクジェットプリンタ P M 9 0 0 C を用いて、赤のベタプリント上に線幅が約 0 . 3 mm のブラックラインをプリントし、5 0 ℃、相対湿度 8 5 % で 3 日間保存した。保存前後で線幅をマイクロデシトメーターで測定（反射濃度が最大濃度の 5 0 % 部分の幅を線幅とした）し、滲み率（保存後の線幅／保存前の線幅）を求め、これを滲み耐性の尺度とした。

【 0 1 2 5 】

〔 まだら耐性の評価 〕

各記録用紙上に、キヤノン（株）製のインクジェットプリンタ B J - F 8 7 0 にて緑のベタ画像をプリントして、その画像の均一性を目視観察し、下記の基準に則りまだら耐性の評価を行った。

【 0 1 2 6 】

- ◎：全く均一なベタ画像である
- ：観察距離 3 0 c m 以上で均一に感じられる
- △：観察距離 6 0 c m 以上で均一に感じられる
- ×：観察距離 6 0 c m 以上でもまだらに感じられる。

【 0 1 2 7 】

〔 ひび割れ耐性の評価 〕

各記録用紙の塗布面 0 . 1 m² について、ルーペを用いてひび割れの状態を目視観察し、下記の基準に則りひび割れ耐性の評価を行った。

【 0 1 2 8 】

- ◎：ひび割れがほとんど観察されない
- ：0 . 5 mm 未満の微小なひび割れが数点観察される

△：0.5 mm以上の粗大なひび割れが数点観察される

×：0.5 mm以上の粗大なひび割れが全面に観察される

以上により得られた評価結果を、表2に示す。

【0129】

【表2】

記録用紙 番号	オイル分散液 番号	各評価結果				備 考
		酸化性ガス耐性	滲み耐性	まだら耐性	ひび割れ耐性	
1	A-2	75%	1.10	×	×	比較例
2	A-3	80%	1.08	△	×	比較例
3	A-4	82%	1.05	△	△	比較例
4	A-5	95%	1.03	◎	○	本発明
5	A-10	95%	1.04	◎	○	本発明
6	A-11	98%	1.03	◎	◎	本発明
7	A-12	96%	1.03	◎	○	本発明
8	A-13	95%	1.04	◎	○	本発明
9	A-14	94%	1.04	○	○	本発明
10	A-2	55%	1.05	◎	◎	比較例
11	—	85%	1.08	△	△	比較例
12	A-10	95%	1.03	△	○	本発明
13	A-10	95%	1.01	◎	○	本発明

【0130】

表2より明らかなように、比較例の記録用紙に対し、本発明で規定する構成からなる記録用紙（4～9、12、13）は、酸化性ガス耐性、滲み耐性、まだら耐性及びひび割れ耐性のいずれの特性も優れており、総合的に高画質の画像が得られることが分かる。また、記録用紙1～3、10は、オイル成分の凝集物に起因する光沢性の低下が認められた。

【0131】

【発明の効果】

本発明により、安定性に優れた油溶性化合物分散液をインク受容層に含有させることにより、酸化性ガス耐性、滲み耐性、まだら耐性及びひび割れ耐性に優れたインクジェット記録用紙を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、安定性に優れた油溶性化合物分散液をインク受容層に含有させることにより、酸化性ガス耐性、滲み耐性、まだら耐性及びひび割れ耐性に優れたインクジェット記録用紙を提供することにある。

【解決手段】 HLB値の異なる2種類以上のノニオン性界面活性剤を用いて分散された油溶性化合物を含有する多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 8 0 3 3
受付番号	5 0 3 0 0 2 4 6 6 0 9
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月17日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 8 0 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社